

SZEMLE

Az atomabszorpciós spektrofotometria és alkalmazása a talajtani és agrokémiai vizsgálatoknál

Az atomabszorpciós spektrofotometria egyike a leggyorsabban fejlődő módszereknek. Rövid idő alatt bebizonyosodott, hogy a gyakorlatban is jól alkalmazható és érzékenységből, specifitásban, pontosságban, a mérés gyorsaságában és reprodukálhatóságában felveszi a versenyt a többi modern műszeres eljárással.

Gyors elterjedését több tényezőnek köszönheti. Nagy számú elem (mintegy 60–70) meghatározására alkalmas. A kimutatási határ az elemek többségénél $1 \mu\text{g/g}$ alatt van. Pontossága nemcsak a nyomelemvizsgálatoknál, hanem a makrokomponenseknél is nagyon jó. Nemfémek elemek közvetett meghatározására is alkalmas. Nagy szelektivitás jellemzi, más elemek zavaró hatása csekély mértékben érvényesül. A mintaelőkészítés és a standard készítés egyszerű. A készülék kezelése nem kíván különleges felkészültséget. A rutinvizsgálatra alkalmas készülék ára nem magas.

Elméleti alapelvek

A módszer az analitika spektroszkópiai módszerei közé sorolható. Az *emissziós* színeképelemzés során a mintát gerjesztjük, azaz gőzeit sugárzó állapotba hozzuk és a kiválasztott hullámhosszú sugárzás intenzitását mérjük. Az *abszorpciós* színeképelemzésnél a vizsgálati anyagot, illetve rendszerint annak oldatát ismert hullámhosszú és intenzitású fénnel világítjuk meg és a különböző hullámhosszaknál létrejött fényelnyelés mértékét vizsgáljuk.

Az *atomabszorpciós színeképelemzés* módszerének kidolgozására az a felismerés vezetett, hogy gőzállapotban a gerjesztetlen atomok a rezonanciavonaluknak megfelelő hullámhosszú sugárzást képesek elnyelni. Ez a jelenség az atomabszorpció.

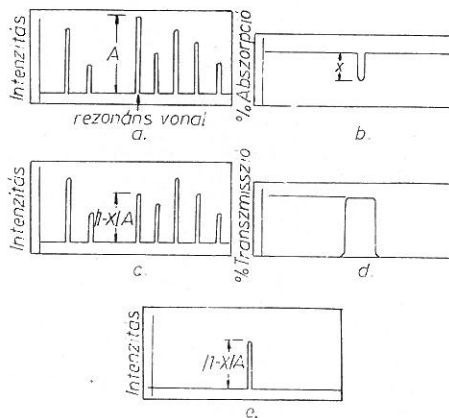
E módszerrel a vizsgálandó elemet nem gerjesztjük, csupán a kémiai kötéstől szabadabbá tesszük (a vegyület disszociációja). Az elem atomja pl. megfelelő hőmérsékletű lángban gerjesztetlen és ionizálat-

lan „alapállapotba” kerül. Az atomok gőzén olyan hullámhosszú sugárzást vezetünk keresztül, melyet a vizsgált elem atomjai gerjesztésükkor maguk is képesek kibocsátani. Az atomos fémgőz elnyeli az átbocsátott fény egy részét. A nem kívánatos hullámhosszú sugarakat monokromátorral kirekesztjük. A vizsgálandó elem megfelelő hullámhosszú sugárzását, illetve ennek intenzitáscsökkenését elektron sokszorozóval mérjük.

A fényelnyelés a lángban az elnyelő atomok számával, ennek megfelelően a mérendő elem koncentrációjával arányos. A mérést ismert koncentrációjú oldatokkal elvégezve analitikai görbe vehető fel, mely segítségével ismeretlen koncentrációjú oldatok meghatározhatók.

Az atomabszorpciós színeképelemzésben lejátszódó folyamatokat az 1. ábra mutatja.

A bevezetésben elmondott előnyös tulajdonságok közül a módszer specifitását és a zavaró hatások minimális voltát magyarázza tehát az, hogy a mérendő elem atom-

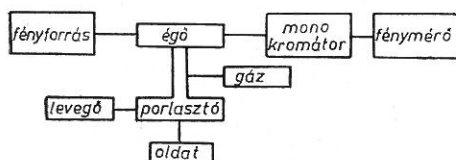


1. ábra

Az atomabszorpciós folyamatok. a) Az elem emissziós színeképe. b) A vizsgálandó elem atomjai X mennyiségű sugárzást nyelnek el. c) A lángon áthaladva a rezonáns vonal intenzitása csökken, a többi nem változik. d) A nemkívánatos hullámhosszú sugarakat kirekesztjük. e) A csökkent intenzitású rezonáns sugárzás a detektorra jut.

jai csak olyan sugárzást nyelnek el, melyet az adott elemből készített spektrállámpával állítanak elő. Ezt a sugárzást más elemek atomjai nem (vagy csak kis mértékben) képesek elnyelni. Csökkenti a zavaró hatást az is, hogy az elemet nem kell gerjesztett állapotba hozni, csupán disszociációnak kell lezajlani. Az atomabszorpciós színekélelemzésben a mérendő elem alapállapotú atomjai nagyságrendekkel nagyobb mennyiségben vannak jelen, mint a gerjesztett állapotban levők. Mindezek forrásai a módszer nagy pontosságának és érzékenységének.

A műszer elvi felépítését a 2. ábra mutatja.



2. ábra
Atomabszorpciós spektrofotométer elvi elrendezése.

A műszer szerkezete

A következőkben az atomabszorpciós spektrofotométerek fő részeinek általános ismertetését szeretném adni. Emellett rámutatok azokra a követelményekre, amelyek a műszer megválasztása és használata szempontjából fontosak.

Fényforrás

A besugárzáshoz szükséges monokromatikus fény elvileg egy folytonos sugárzású fényforrás fényéből nagy diszperziójú monokromátorral is kihasználható. Ez az eljárás azonban ma még igen költséges.

A gyakorlatban az elemre jellemző rezonáns sugárzást vájtatódos (másik nevén üreges katódú) spektrállámpával állítjuk elő. Ez a megoldás azzal a hátránnyal jár, hogy annyi lámpára van szükség, ahány elemet meg akarunk határozni.

A lámpa elvi felépítését a 3. ábra mutatja.

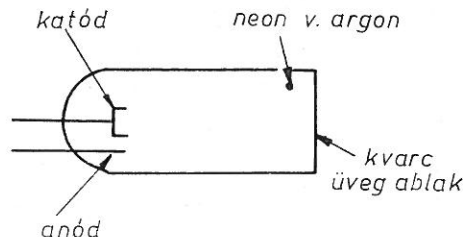
A közönséges lámpa üveghengerben helyezkedik el, melynek üveg vagy kvarc ablaka van, a mérési hullámhossztól függően. A katód rendszerint hengeres, cső vagy gyűszű alakú, 1 cm hosszú és 1 cm átmérőű. A lámpa 4–12 torr nyomású argonnal vagy neonnal van töltve. Az anód többnyire volframszál. Ha a lámpán áram folyik át, a glimmkisülés elektronáramában keletkező nemesgáz-ionok a

térerősség hatására a katódot bombázzák, a katódról fématomok válnak le a hengeres térbe, ezek összeütköznek az inertgáz atomokkal és gerjesztett állapotba kerülnek. A lámpa a katód anyagára jellemző sugárzást emittál.

Alapkövetelmény a lámpákkal szemben, hogy: a) stabil és intenzív sugárzást adjanak, b) a rezonáns vonalak félértékszélessége 0,03 Å-nél kisebb legyen, c) élettartamuk hosszú legyen.

Az intenzív és stabil sugárzást megfelelő áramerősséggel lehet biztosítani. Ez a ma használatos lámpáknál 5–50 mA között lehet. Növelve az áramerősséget, az emittált sugárzás intenzitása nő, javul a jel/zaj viszony és csökken az ingadozás a leolvasásban. Növelésének határt szabhat az önabszorpció fellépése, valamint az analitikai érzékenység csökkenése a vonal szélesebbé válása miatt. A megengedett maximum túllépése a lámpa katódjának tönkremenését okozhatja. A lámpán feltüntetett áramerősség általában $1/2 - 2/3$ -a a maximális értéknek.

A lámpán megadott hullámhosszérték rendszerint az illető elem alapvonalához tartozik. Ez az alacsony gerjesztésekor keletkező sugárzás és ennél az elnyelődés is különösen nagymértékű. A kis félértékszélességű vonalat kisugárzó lámpa azért fontos, mert ettől függ az eljárás szelektivitása (az egyes elemek szétválasztása és a zavaró hatások kiküszöbölése). A keskeny vonalszélességű lámpák jel/zaj viszonya kedvező.



3. ábra
Vájtatódos lámpa

Majdnem minden természetben előforduló fémről és félfémről készíthető vájtatódos lámpa. Ha ez közvetlenül nem lehetséges, az illető elemet a katód ötvözőjeként alkalmazzák. A jelenleg forgalomban levő olcsóbb rutinkészülékeknel 5–30 perces előmelegítés szükséges a lámpa stabil sugárzásának beállításához. Előírás szerint 5%-nál nagyobb intenzitásváltozás, „csúszás” nem engedhető meg. Jó minőségű lámpák élettartama 1000 óra körül van.

Ma már sokelemes (multi-elem) lámpák is kaphatók. Csak ott van előnyük, ahol a gyors áttérés egyik elem méréséről a másikra lényeges. Élettartamuk az elemek számának növekvő arányában csökken.

Előállítanak speciális nagy intenzitású lámpákat is, melyek azonban rendszerint jóval drágábbak, élettartamuk kisebb, és különleges foglalatot és tápegységet igényelnek. A talajtani és agrokémiai vizsgálatoknál a normál lámpák elegendőnek bizonyulnak a problémák megoldására.

Porlasztó-égő

A molekula- és ion-kötések felbontását és a fémgázok előállítását ma még szinte kizárólag termikus úton, az oldatok lángba való beporlasztása útján érjük el. (Láng helyett L'vov [31] villamos fűtésű grafit-mikrokemencét alkalmazott. Ez a figyelemre méltó megoldás ma még nem terjedt el a gyakorlatban.) A rezonáns vonal intenzitáscsökkenése a lángban levő megfelelő atomok számával arányos. Így érthető, hogy a mérendő elem atomos állapotba juttatása alapvető fontosságú.

A porlasztó-égőnek két feladatát kell teljesítenie:

a) az oldott minta minél tökéletesebb elporlasztását,

b) az aeroszol gázzal kevert elégetését oly módon, hogy a vizsgálandó elem vegyületének disszociációja nagy hatásfokkal menjen végbe.

A jó porlasztó-égővel szemben támasztott követelmények:

1. Stabilitás: adott koncentrációjú oldat lehetőleg mindig ugyanazt az értéket adja.

2. Érzékenység: adott koncentrációjú oldat nagy abszorpciós értéket adjon, jó porlasztási hatásfokkal.

3. Nyugodtság: sem láthatóan, sem műszeresen a lángban lobbanások, ill. ingadozások ne legyenek.

4. Tömény oldatok vizsgálatára is alkalmas legyen (csekély legyen az eldugulás veszélye).

5. Emlékező-effektus mentesség: adott oldat mérési értékét az előző nem befolyásolhatja.

6. Háttér-effektus mentesség: a lángnak csak csekély, vagy egyáltalán ne legyen saját abszorpciója, illetve zavaró emissziója.

7. Linearitás: az analitikai görbék széles koncentrációtartományban egyenesek legyenek.

8. Sokoldalúság: nagyszámú elemet és mintatípust lehessen ugyanazon porlasztó-égővel meghatározni.

9. Gyors válaszadási képesség: a minta-oldat beporlasztása után azonnal a teljes abszorpciót lehessen mérni.

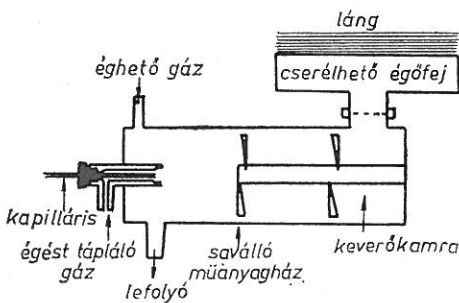
10. Minimális emisszió: a vizsgálandó elem ne kerüljön a lángban számottevő arányban gerjesztett állapotba.

11. Méréstechnikai szempontból jól hozzáférhető, korrózióálló, könnyen tisztítható és üzembiztos legyen.

A porlasztó-égő két fajtáját különböztetjük meg:

1. Direkt porlasztó-égő: az éghető gáz, az égést tápláló gáz és a vizsgálandó oldat koncentrikus porlasztó segítségével kepezik a lángot. A láng turbulens és viszonylag kis keresztmetszetű. A porlasztási hatások 5% körüli, mivel csak a legkisebb cseppek anyaga gőzölög el és disszociál a sugárnyalábon való áthaladás ideje alatt. Ilyen a Beckman-rendszerű direkt porlasztó-égő.

2. Ködkamrás (premix) porlasztó-égő: a készüléktípusok nagy részénél manapság ezt használják (4. ábra). Az égést tápláló gáz pneumatikus hatása porlasztja az oldatot. Az így képződött köd expanziós térbe — ködkamrába — jut, ahol a nagyobb átmérőjű cseppek kicsapódnak. A lángba viszonylag homodiszperz rendszer kerül, amely az egyenletes égést elősegíti. Az



4. ábra
Ködkamrás porlasztó-égő

ilyen porlasztó-égőnél a lobogás és a turbulencia csekély (lamináris égő), ennek folytán az égő zajszintje is alacsony. A láng lamináris volta és az egyenletes (10 μ alatti) cseppméret nagyobb linearitást, nyugodt égést és a zavaró hatások csökkenését eredményezi. Az abszorpció csak kis mértékben függ a minta adagolási sebességétől. Ennek két előnye van:

a) A mintafelvételi kapilláris hossza és bemerülési mélysége nem döntő,

b) a mintaoldat viszkozitásának zavaróhatása (mely a sokkoncentráció különbözőségéből adódhat) minimális lesz.

A porlasztó-égők fejlesztése során első-sorban porlasztási hatásfokukat igyekeznek növelni. A jelenleg gyártott ködkamrás égők hatásfoka 10% alatt van, azaz az oldatnak kevesebb, mint 10%-a kerül a lángba. Ellenáramú fűvóka (counter flow jet) alkalmazásával, az aeroszol előmelegítésével (fűtött ködkamra), terelőlapok behelyezésével a porlasztó-égő teljesítményét 2–3-szorosára lehet fokozni. Az oldószer teljes elpárologtatásával nyert szilárd-gáz aeroszollal (fűtött kamra + hűtő) azonkívül oldószersávoktól mentes színképet lehet előállítani [54].

A láng hőmérsékletét úgy kell megválasztani, hogy a láng energiája létrehozza az atomos állapotot, de ugyanakkor ne következzen be az atomok nagymértékű ionizációja és gerjesztése.

A jelenleg használt gázkeverékek:

égéstápláló gáz	éghető gáz	hőmérséklet °C
sűrített levegő	propán	1925
„ „	városi gáz	1900–1950
„ „	hidrogén	2050
„ „	acetilén	2330
dinitrogénoxid	„	2955
oxigén	„	3100

A vegyületek disszociációja különböző hőmérsékleten megy végbe. Vannak olyan elemek, melyeknél a lánghőmérséklet kisebb változása is jelentősen befolyásolja a disszociált atomok számát (pl. kalcium), vannak erre érzékeny elemek (pl. réz). Adott elem vegyületeiből történő disszociációjához szükséges lánghőmérsékletet a gázkeverék helyes megválasztásával és az összetevők arányának megfelelő beállításával lehet előállítani. A leggyakrabban használt a levegő-acetilén keverék, ezzel mintegy 30 elem határozható meg. A magasabb hőmérsékletű dinitrogénoxid-acetilén keverék nemcsak a lángban termotabil vegyületeket képző elemek (Si, Al, B stb.) disszociálására használható, hanem a zavaró hatások csökkentése céljából is. A különböző gázkeverék-típusokhoz megfelelő égőfejeket alkalmazunk.

Az égők tervezésénél törekszenek arra, hogy a fény minél hosszabb utat tegyen meg a lángban, mert így a sugárzás több atomon tud elnyelődni. Az égők lánghossza 5–10 cm lehet. Ugyanakkor a láng magasságát úgy igyekeznek szabályozni, hogy a reakciós zóna (ahol alapállapotú atomok vannak) keskeny legyen. A most gyártott készülékek égője vertikálisan szabályozható. Az égő nyílásánál fontos szempont az eltömődés kérdése. 1% alatti sótartalomnál az eltömődés veszélye jelentéktelen.

Nagy (5–20%) sókoncentrációjú oldatoknál többnyílású (multi-slot) égőfejet

használunk. Itt azonban rendszerint különleges porlasztóra is szükség van.

Az optikai rendszer, monokromátor

Mivel a spektrállúmpák nemcsak az alapvonalat sugározzák, szükség van megfelelő optikai rendszerre, mely a lángon áthaladó fényből a nemkívánatos hullámhosszúságú sugarakat kirekeszti. E célra már kisebb teljesítményű prizmas, vagy rácsos monokromátorok is megfelelnek.

A hullámhossz tartomány az atomabszorpciós spektrometriában ugyanaz, mint a UV- és látható spektrofotometriában és a lángfotometriában (190–870 nm). A monokromátort felbontóképeség és fényerő szempontjából kell értékelnünk.

A vonaldús emissziós színképtű elemek miatt legalább olyan teljesítményű monokromátorra van szükség, mely az egymástól 2 Å távolságra levő vonalakat elválasztja, azaz felbontóképesége 2 Å. Manapság túlnyomó többségben rácsos (sík, vagy homorú) monokromátorokat alkalmaznak (olcsóbbak és kisebb a helyigényük). Ezek teljesítményességét a reciprok vonaldiszperzióval jellemzik, egysége: Å/mm. A nagy diszperzió (illetve a kis reciprok diszperzió) azonban csak akkor jelent reális teljesítményt, ha megfelelő fényerő mellett érik el. Ez közvetlenül függ az optikai elemek méretétől, jelen esetben a rács felületétől és a homorú tükör vagy rács fókusz-távolságától is. Az atomabszorpciós spektrométereknél a kisebb reciprok diszperziójú és nagy rácsfelületű monokromátorokat használják. Ezeknél megfelelő fényerő mellett a kilépő sugár ingadozása kisebb, így nagyobb a pontosság és kisebb a kimutatási határ. Előnytelen tehát a szükségesnél nagyobb felbontóképeséggel, azaz túl szűk réssel dolgozni, mert ez fényerő veszteséget, s így csökkent pontosságot eredményez.

A készülékekben többnyire Littrow ill. Ebert-féle optikai elrendezést alkalmaznak. Gyakorlati szempontból köztük lényeges különbség nincs.

Fénymérő berendezés

A monokromátor által kiválasztott és a rezonáns vonal hullámhosszának megfelelő sugárzás az elektronsokszorozóra jut. Ez lehet Bi-O-Ag vagy Cs-Sb katódos, teljesítményük 220–580 nm tartományban azonos. A felerősített jelt mérőműszer mutatja.

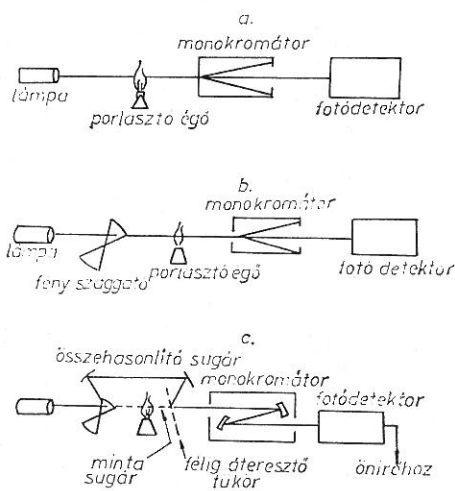
Az abszorpcióra képes atomok száma és az oldat koncentrációja között lineáris összefüggés van, feltételezve, hogy a lángba porlasztott vegyület könnyen és gyakorla-

tilag teljes mértékben disszociál. Az atomabszorpciós spektrometriában is érvényes a Lambert-Beer-féle törvény azaz a mért abszorpció ($\log I_0/I$) az oldat koncentrációjával egyenesen arányos.

A leolvasás a régebbi típusú készülékeknél lineáris transzmittenciában ($I_0/I = T$) történt. Ezt a logaritmikus értékre át kellett számolni. A modern készülékek-nél vagy logaritmikus skálabeosztású műszeren közvetlenül az abszorpciót, vagy lineáris beosztású műszeren a koncentrációt lehet leolvasni. Sok készüléknél lehetőség van a skálanyújtásra is, s ezzel párhuzamosan a zajszint csillapítására. Analitikai görbe kiegyenesítő egység is lehet beépítve, valamint automatikus nullapontszabályozó. Egyes készülékek digitális leolvasó egységgel rendelkeznek és önállóval összeköthetők. Mindezek kiválóan alkalmassá teszik a mérési módszert az automatizált sorozatanalízisre.

Atomabszorpciós rendszerek

A legegyszerűbb rendszert a 5.a ábra mutatja. A vájtkatódos lámpa fénye áthalad a lángon, a rezonáns vonalat a monokromátor izolálja és a sugarat a fotodetektor és az elektronika jellé alakítja. A lámpából egyenáramú sugárzás jut a detektorba, ez az egysugaras egyenáramú rendszer. Hátránya, hogy a gerjesztett atomok és a láng folytonos sugárzása is a detektorba jut és ezt a detektor nem tudja megkülönböztetni a lámpa sugárzásától.



5. ábra
Atomabszorpciós rendszerek. a) Egysugaras egyenáramú rendszer. b) Egysugaras váltóáramú rendszer c) Kétsugaras váltóáramú rendszer

A hiba kiküszöbölhető, ha a fényforrás és az égő közé fényszaggató berendezést iktatnak. Az ily módon szaggatott fény váltóáramú jelet eredményez a fotodetektorban, melytől a láng által emittált fénynek megfelelő egyenáramú jel könnyen elválasztható. A fény szaggatása történhet mechanikus úton, vagy a lámpát modulálhatjuk váltóárammal. Ez a megoldás az egysugaras váltóáramú rendszer (5.b ábra). Ezt használják ma a leggyakrabban.

A 5.c ábra a kétsugaras váltóáramú rendszert mutatja. Itt a sugárzást egy forgó szektortükörrel a lángon áthaladó mintasugárra és az azt megkerülő összehasonlító sugárra osztják. A láng mögött a két sugarat féligáteresztő tükör egyezsíti. A fotodetektor a két sugár intenzitásának hányadosát méri. A kétsugaras rendszer az égő okozta hibákat nem tudja kiküszöbölni, mivel a porlasztó-égő csak az egyik sugárra hat. Viszont megfelelő stabil égő használata esetén feleslegessé válik a lámpa előmelegítése, megszűnik a lámpa intenzitásváltozásának, „csúszásnak” jelensége. A műszer stabil alapon alapvonulat ad, jobb kimutatási határokat lehet elérni, nő a mérés pontossága és a skálakiterjesztés is lényegesen fokozható. A rendszer hátránya bonyolultsága és magasabb ára.

Az érzékenység és kimutatási határ, ezek növelése illetve csökkentése

A módszer érzékenysége számszerűen a meghatározandó elem vizes oldatának ppm-ben kifejezett azon koncentrációja, mely 1% abszorpciót ad. Ennek ismeretében ki lehet számítani az optimális mérési tartományt. Ez általában a 20–200-szoros érzékenységi érték között van.

A kimutatási határ a vizes oldat azon koncentrációja, melyet a műszer már egyértelműen meg tud különböztetni az elemet nem tartalmazó oldattól. Általánosan elfogadott meghatározás szerint ez annak a vizes oldatnak a koncentrációja, mely a háttér (alapsugárzás, zaj) standard deviációjának kétszeresével egyenlő leolvasást ad. A kimutatási határ értéke eszerint a jel/zaj viszonytól független és csak a zaj ingadozása határozza meg. A zaj a lámpa, a porlasztó-égő, az elektron-sokszorozó és a detektáló-rendszer kisebb ingadozásai szerint változik. Így a kimutatási határ a műszer teljesítőképességét tükrözi.

Az érzékenység nem függ a zajszinttől, így csupán az adott módszer atomizációs (porlasztási és disszociációs) folyamatainak közvetlen jellemzésére szolgál. A

leggyakoribb tévedés, hogy az érzékenység növekedése — azaz nagyobb leolvasás ugyanannál az oldatkonzentrációnál — jobb kimutatási határt is eredményez. Ez csak akkor igaz, ha ugyanakkor a jel/zaj hányados nő, azaz a zajszint nem változik.

Megfelelő fényerejű lámpa és stabil műszeres viszonyok mellett az 1% abszorpciónak megfelelő koncentrációnál kisebb értékek mérése is lehetséges. A kimutatási határ ezért kisebb lehet, mint az érzékenységi érték. Az 1. táblázat az agrokémiában és talajtanban fontos elemek kimutatási határát mutatja néhány ismert készüléktípusnál.

Az érzékenység növelése és csökkentése a nyomelemvizsgálatok ill. a töményebb oldatok vizsgálata szempontjából fontos. Az érzékenység növelésének, ill. csökkentésének vannak műszeres és fiziko-kémiai módjai.

A műszeres módszerek rendszerint az egyes műszer alkotórészek technikai fejlesztésével vannak összefüggésben.

A lámpánál az áramerősség növelése a megengedett határon belül érzékenység növekedést eredményez, kisebb áramerősség a kisebb érzékenység mellett a lámpa élettartamának meghosszabbítását is jelenti.

A porlasztó-égőnél van a legnagyobb lehetőség az érzékenység változtatására. A porlasztás hatásfokának műszeres úton való növelése jelentékenyen javíthatja az érzékenységet. A porlasztó folyadékfelvételt és a kedvező cseppképződést a vizsgálandó oldat fiziko-kémiai sajátosságainak, így viszkozitásának és felületi feszültségének a csökkentése útján is javítani lehet. Ebből a célból a vízzel elegyedő szerves vegyületeket, így a metanolt, etanolt, acetont legtöbbször 25–50%-os arányban adják az oldatokhoz. Nemvizes közegben is végezhetők a vizsgálatok. A 6–7 szénatomos alifás észtereket vagy ketonokat szerves fémkomplexek extrakciós dúsításánál alkalmazzák. Ily módon 1,5–3-szoros érzékenység növekedés érhető el. A hatásfok befolyásolására a porlasztó gáz nyomásának és a porlasztó fűvókájának állításával is mód van.

Az égőnél és a lángnál a következő szabályozási lehetőségek vannak:

1. A disszociációs hőmérséklet változtatása a gázkeverék-típus és a komponensek keverési arányának változtatásával.

2. A rövidebb lánghosszú égő használata, az égőállás változtatása, az égő reakciós zónájának eltolása vertikális irányú mozgattal. Külön meg kell említeni azt a megoldást, melynél a sugarat a lángon többször vezetik keresztül. Ez utóbbi csak széles reakció-zónájú elemeknél előnyös.

A láng az optimális zónától távolabb már instabilabb és a hiba lehetősége nagyobb, így az érzékenység ily módon való változtatása nem mindig célszerű.

3. Az érzékenységet a láng disszociációs egyensúlyának eltolása útján, más fémsók hozzáadásával is változtatni lehet. Ennek magyarázatát a zavaró hatások tárgyalásánál részletezem.

4. Töményebb oldatok vizsgálatánál alkalmazható kevésbé érzékeny rezonáns analízis-vonal is. Itt azonban lehetséges, hogy a mérési tartomány kisebb, és az analitikai görbe elhajlik.

5. Az újabb típusú készülékeknek lehetőség van skálanyújtással és nullapont eltolással változtatni az érzékenységen.

Hibaforrások, zavaró hatások

A zavaró hatások forrásait két csoportra oszthatjuk: 1. olyan jelenségek, melyek műszeres eredetűek, ezeket a készülék egyes alkotórészeinek működésbeli ingadozásai okozzák, így ezek elsősorban a készülék zajszintjét befolyásolják, 2. olyan tényezők, melyek már a lángban levő atompopulációra, így az atomabszorpció nagyságára hatnak, ezek a disszociációs viszonyokat befolyásolják. 1. A műszeres eredetű hibákról az egyes műszer alkotórészek tárgyalásánál már részben említés történt. /Itt csupán rendszerezve szeretném felsorolni azokat a jelenségeket, melyek ilymódon hibát okozhatnak.

a) Ingadozás a lámpa emittált sugárzásában

— nagyobb áramerősség miatt vonal kiszélesedés és önabszorpció léphet fel,
— instabil áramforrás miatt egyirányú intenzitásváltozás, „esés” történhet.

b) A porlasztó hatásfokát befolyásoló tényezők:

— a porlasztó gáz nyomásingadozása,
— az egyenetlen cseppátmérő, az oldat összetételének változása, változó felületi feszültség és hőmérséklet miatt.

— a folyadékfelvétel ingadozása a változó viszkozitás (sókoncentráció) miatt.

Ez utóbbi két jelenség tulajdonképpen az alapanyag (matrix) hatás.

c) A lángban történő változások miatt fellépő hibák:

— lánghőmérséklet változása a gázkeverék komponenseinek arányeltolódása miatt,

— a reakciós zóna elmozdulása a lánghőmérséklet változása és a nyomásváltozás miatt,

— „szórás” jelensége: a lángban jelenlevő szilárd anyagok szórt sugárzásának zavaró hatása.

1. táblázat

A fontosabb elemek kimutatási határa, illetve érzékenysége néhány készüléktípusnál

Elem	Hullámhossz Å	Kimutatási határ µg/ml		Érzékenység µg/ml	
		Perkin-Elmer 290B	Beckman 279	Unicam SP 90	Opton
Al*	3093	0,2	0,2	1,5	—
Ba*	5536	0,3	—	0,7	—
Ca	4227	0,01	0,006	0,15	0,2
Co	2407	0,03	0,08	0,4	—
Cu	3247	0,015	0,006	0,16	0,2
Fe	2483	0,03	0,008	0,3	0,3
Hg	2537	4,0	1,25	5,0	—
K	7665	0,05	0,008	0,14	—
Mg	2852	0,001	0,00045	0,012	0,02
Mn	2795	0,02	0,003	0,08	0,2
Mo	3133	0,12	0,08	2,0	—
Na	5890	0,004	0,005	0,08	—
Si*	2516	0,25	0,3	4,5	—
Zn	2138	0,015	0,001	0,08	0,04

* dinitrogénoxid-acetilén láng

d) Az optikai rendszerben a hibát okozhatja:

- elégtelen fényerő, túl kis rés használatára esetén,
- esetleges felmelegedés miatt fellépő hullámhossz elállítódás.

e) A fotodetektor és az elektronikus rendszer zajszintjének ingadozásai:

- a láng háttérsugárzásának változása, más elemekből, molekulásávból származó fény bejutása következtében,
- nem megfelelő moduláció, vagy fényfelbontás miatt.

f) Pontatlanság a leolvasó rendszerben.

2. Az elméleti alapelvek tárgyalásánál rámutattunk arra, hogy a módszer más elemek zavaró hatásától csak kis mértékben függ, mivel az abszorpció, szemben az emisszióval, nagyobb mértékben független a gőztérben jelenlevő elemek hatásától. Ugyanakkor az abszorpció mindaddig független a gőz hőmérsékletétől, míg a gőztérben levő gerjesztett atomok száma az alapállapotban levők számához képest elhanyagolható.

Ha tehát a lángban olyan elem van jelen, mely a vizsgálandó elem atomos állapotba jutását meggátolja, vagy a fennálló atom/ion egyesülty, egyik vagy másik irányba eltolja, elemek közti zavaró hatásról beszélhetünk.

Ezeket a hatásokat két csoportra osztjuk:

a) Kémiai jellegű hatások: Bizonyos

ionok, mint foszfát, szulfát és aluminát és más, főleg oxigénhez kötött elemek, a mérendő elemmel termostabil vegyületet képeznek, melyek a lángban nem disszociálnak, így az abszorpcióra képes atomok számát csökkentik.

A hatás kiküszöbölési módja:

- a zavaró ionok eltávolítása, kémiai, vagy ioncserélő módszerrel, de ez rendszerint bonyolult,

- a zavaró ionok feleslegben való hozzáadása a standardokhoz és mintákhoz egyaránt, ez azonban az érzékenységet jelentősen csökkenti,

- olyan anyag hozzáadása, mely a teljes disszociációt elősegíti. Ez lehet:

1. olyan fémsó, mely a zavaró elemmel stabil vegyületet képez, s ily módon felszabadítja a mérendő elemet, lekötve a zavaró anyagot (releasing agent). Ilyen pl. a lantán vagy a stroncium hatása.

2. olyan kelátképző vegyület, mely a vizsgálandó elemmel képez komplexet és megakadályozza termostabil vegyület létrejöttét. Ilyen lehet pl. az EDTA.

- Magasabb hőmérsékletű láng használata. Ilyenkor a termostabil vegyület disszociációja is végbemegy.

b) Ionizációs jellegű hatások:

Ha a vizsgálandó elem könnyen ionizálható (pl. Ca, K, Na, Ba) vagy a láng magas hőmérsékletű, az ionok száma megnő, s ezáltal az abszorpcióra képes atomok száma csökken. Ha ilyenkor egy másik könnyen ionizálódó elemet adunk a rend-

szerhez nagy feleletben, ez az egyensúly eltolásával visszaszorítja a mérendő elem atomjainak ionizációját. Az abszorpció növekedni fog.

A felsorolt hibalehetőségek között vannak ellenőrizhetők. Így a mintaelőkészítés és a kémiai zavaróhatások okozta hibákat a hasonló alapösszetételű standard-oldatok készítésével a minimálisra lehet csökkenteni. A porlasztásnál és a lángban lejátszódó folyamatok már nehezebben ellenőrizhetők, de a mérési előírások gondos betartása mellett ezek hatása csökkenthető, illetve korrekcióba vehető.

Az atomabszorpciós módszerek végrehajtása, analitikai görbe, pontosság

A módszernek ott van nagy jelentősége, ahol a klasszikus kémiai analízis, a fotokolorimetria, illetve a spektrofotometria módszerei a fellépő zavaró hatások következtében már nehézkessé, megbízhatatlanná, illetve a bonyolult elválasztások miatt rendkívül hosszadalmassá válnak.

Nagy előnye a módszernek, hogy az oldatok közvetlen vizsgálatára alkalmas. Ezáltal egyszerűsödik az összehasonlító oldatok készítésének problémája is.

Az optimális mérési tartományban való méréshez a vizsgálandó elemek oldatát ismert térfogatra kell hígítani.

A hígítás mértékét előkísérlet segítségével úgy kell megválasztani, hogy az oldat abszorpciója (extinkciója) lehetőleg 0,2–0,8 közé essen.

Az oldatok készítésénél figyelembe kell venni az oldószer minőségét és a jelenlevő idegen ionok zavaró hatásának kiküszöböléséről is gondoskodni kell. A standard oldatok lehetőleg hasonló összetételűek, össz-sótartalmúak, viszkozitásúak legyenek. Célszerű egy viszonylag tömény törzsoldatot készíteni és ebből hígítani a standard sorozat tagjait. Legbiztosabb tiszta fémek feloldásával dolgozni.

Az atomabszorpciós analitikai görbék a koncentráció és abszorpció között általában lineáris összefüggést mutatnak. Lineáris analitikai görbét azonban csak abban az esetben kapunk, ha az illető elem a teljes mértékben atomjaira disszociált. Ez általában a kisebb koncentrációknál van így. Gyakran tapasztalható, hogy az analitikai görbék monoton emelkednek ugyan, de többé-kevésbé a koncentráció-tengely felé hajlanak. Ez elsősorban a magasabb koncentrációtartományokban figyelhető meg, és az elhajlás mértéke a fém minőségétől és a jelenlevő anionok koncentrációjától is függ. Az esetek nagy többségében az érzékenységi érték 15–150-szerese közötti kon-

centrációtartományban az analitikai görbe lineáris lesz.

A módszer pontossága: a koncentráció meghatározások hibája (szórása) a munka-előírások gondos betartása mellett 1% alá csökkenthető.

A módszer általános ismertetésével foglalkozó irodalom [11, 17, 19, 28, 30, 37, 48, 49].

A módszer alkalmazása a talajtani és agrokémiai gyakorlatban

E fejezetben a teljesség igénye nélkül szeretnék néhány olyan talajtani és agrokémiai vizsgálatot megemlíteni, melyeknél az atomabszorpciós spektrometria a már ismert előnyös tulajdonságai miatt mind pontosságban és reprodukálhatóságban, mind a kisebb idő- és munkaigény szempontjából felülmúlja az eddig használt klasszikus kémiai és abszorpciós spektrofotometriás eljárásokat. E módszernél az analitikai munka fő részét a mérés viszonylagos egyszerűsége miatt az adott próba oldatba vitele, azaz a mintaelőkészítés fogja képezni.

A mintaelőkészítés egyes lépései: 1. a próbát oldatba visszük (feltárás, roncsolás stb.), 2. a meghatározandó elem koncentrációját a mérési tartományon belüli értékre hígítjuk, 3. a mintaoldat össz-sókoncentrációját lehetőleg 3% alatti értékre állítjuk be (eltömődés veszélye miatt) 4. bizonyos fém sókat vagy komplexképzőket adunk az oldathoz a zavaró hatások kiküszöbölése céljából. 5. esetleg szerves oldószerek hozzáadásával vagy szerves fázisba való átrázással növeljük a mérés érzékenységét.

Az atomabszorpciós készülékeket előállító cégek rendszerint megadják az egyes elemek vizsgálati előírásait. Ezek az előírások a mérés optimális paramétereinek általános ismertetésén túlmenően már egyre nagyobb számban nyújtják adott mintafajták (talaj, növény, műtrágya stb.) speciális előkészítési módját és meghatározását is.

A talajok ásványos részének kémiai elemzése a feltáráson túlmenően is munka- és időigényes feladat. A szilikátos kőzeteknél az elemek közti hatás okozza a legnagyobb problémát. Ilyen szempontból az atomabszorpciós módszer alkalmazása nagy előnnyel jár [5, 46, 50, 51, 53].

A hígós feltárási módok helyett előnyösebb használni a HNO_3 – HClO_4 – HF -s savas feltárást, mellyel ilymódon a szilícium is eltávolítható. Az oldathól megfelelő hígítás után az Al, Fe, Mg, Ca, Na, K meghatározható [38, 39, 40, 41].

Lúgos feltárást alkalmazva [53] a szilícium dinitrogén-oxid-acetilén lángban mérhető.

Külön meg kell említeni a szilárd próbás (solid-mix) eljárást. Itt a porított mintákat feloldás (feltárás) nélkül különleges összetételű gyúlékony porral keverik össze, tablettázzák és elégetve mérik az abszorpciót.

Az atomabszorpciós spektrometria talán legfontosabb alkalmazási területe a nyomelemek vizsgálata. A talajtani szempontból fontos elemek (a B kivételével) a különböző kivonóoldatokban legtöbbször már előzetes dúsítás nélkül is nagy pontossággal meghatározhatók. Figyelembe véve emellett a módszer specitását, nem túlzás azt mondani, hogy a módszer már a közeljövőben erőteljesen kiszorítja az eddig használt kémiai eljárásokat. [2, 3, 8, 10, 13, 14, 15, 47].

A talajok tápanyagállapotának vizsgálatánál elsősorban a mikrotápanyagok és magnézium vizsgálatában van jelentősége [18, 21, 22, 29, 36, 52, 55]. A módszer automatizálhatóságaiatt nagyszámú minta gyors meghatározását teszi lehetővé, nagy segítséget nyújthat a határértékek differenciáltabb és pontosabb megállapításánál.

A műtrágya vizsgálatokban különösen az egyre növekvő számú nyomelemes műtrágyák minőségvizsgálatánál alkalmazható [26, 27, 32, 33].

A növényi anyagok vizsgálatánál az ásványi alkotórészek meghatározása a módszerrel igen jó eredményeket ad [1, 4, 6, 7, 12, 16, 45].

A természetes vizek és öntözővizek fémtartalmának vizsgálatánál előnyösen alkalmazható [20, 23, 34, 43, 44].

A módszernek egyre nagyobb az alkalmazási területe. Talajjavító anyagok, fémek komponens tartalmazó növényvédőszer, takarmányok és más mezőgazdasági jellegű anyagok vizsgálatánál egyre inkább használják, [9, 24, 25, 35, 42].

Az atomabszorpciós spektrometria mind elméletileg, mind gyakorlatilag jól kifejlesztett technika, így alkalmazása a rutin vizsgálatokat végző laboratóriumokban és kutatóintézetekben egyaránt indokolt és fontos. A módszer jövője elsősorban a sok-elemes és automatizált analízisben van. Az automatizáció a mintaadagolásban és az adatfeldolgozásban egyaránt fejlődni fog. A módszer pontossága és reprodukálhatósága már jelenleg is igen jó, további fejlődés a módszer gyorsaságában és a kényelmesebb mérési körülmények irányában várható.

Köszönetet mondok Gegus Ernőnek baráti tanácsaiért.

Irodalom

- [1] ALLAN, I. E.: The determination of Zn in agricultural materials by AAS. *Analyst* **86**, 530–534. 1961.
- [2] ALLAN, I. E.: The determination of Cu by AAS. *Spectrochim. Acta* **17**, 459–466. 1961.
- [3] ALLAN, I. E.: The determination of Fe and Mn by AAS. *Spectrochim. Acta* **10**, 800–806. 1959.
- [4] ALLEN, S. E. & PARKINSON, J. A.: The application of AA in the analysis of ecological materials. *Spectrovision* **22**, 2–4. 1969.
- [5] BELT, C. B.: Partial analysis of silicate rocks by AAS. *Anal. Chem.* **39**, 676–678. 1967.
- [6] BERRY, W. L. & JOHNSON, C. M.: Determination of Ca and Mg in plant material. *Appl. Spectrosc.* **20**, 209. 1966.
- [7] BRADFELD, E. G.: Leaf analysis as a guide to the nutrition of fruit crops. *VI. J. Sci. Food Agr.* **16**, 33–38. 1965.
- [8] BUTLER, L. R. P. & MATHEWS, P. M.: Determination of trace amounts of Mo by AAS. *Anal. Chim. Acta* **36**, 319–327. 1966.
- [9] CHAKRABARTI, C. L.: Determination of Pb in aqueous and organic media by AAS. *Appl. Spectrosc.* **21**, 160–164. 1967.
- [10] CHRISTIAN, G. D. & FELDMAN, F. J.: Determination of non-metals by AAS. *Anal. Chim. Acta* **40**, 173–179. 1968.
- [11] COOKE, P.: Atomic absorption spectrophotometry. Published by Pye Unicam Ltd. Cambridge. 1969. P 44.
- [12] DAVID, D. J.: Determination of Zinc and other Elements in Plants by Atomic Absorption Spectroscopy. *Analyst* **83**, 655. 1958.
- [13] DAVID, D. J.: The determination of exchangeable Na, K, Ca and Mg in soils by AAS. *Analyst* **85**, 495–503. 1960.
- [14] DAVID, D. J.: The determination of Mo by AAS. *Analyst* **86**, 730–740. 1961.
- [15] DAVID, D. J.: Determination of Mn by AAS. *Analyst* **87**, 576. 1962.
- [16] DAVID, D. J.: Atomic absorption determination of Sr in a standard plant material. *Analyst* **94**, 884–886. 1969.
- [17] ELWELL, W. T. & GIDLEY, J. A.: Atomic absorption spectrophotometry. Pergamon, Oxford. 1961.
- [18] EVANS, C. C. & GRIMSHAW, H. M.: Use of La and sulphuric acid to suppress interferences in the flame photometric determination of Ca in soil extracts. *Talanta* **15**, 413–415. 1968.
- [19] FELDMAN, F.: Innovation in atomic absorption and emission spectroscopy. *Research/Development* October. Publ. IL, Instrumentation Laboratories. 1968.
- [20] FISHMAN, M. J.: The use of AAS for analysis of natural waters. *Atomic Abs. Newsletter* **5**, 102–106. 1966.
- [21] GALINDO, G. C.: Sulphur determination in soil extracts by an indirect AAS method. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* **33**, 974. 1969.
- [22] GERSTENFELDT, H.: Zur absorptionsflammenphotometrischen Bestimmung von Zink in pflanzlichem und tierischem Material, Düngemitteln und Böden. *Landw. Forsch.* **15**, 64–74. 1962.
- [23] GRUNDER, F. J. & BRETTNER, E. A.: Water analysis by AAS and flame emission spectrophotometry. *Am. Ind. Hyg. Ass. J.* **28**, 391–394. 1967.
- [24] GUDZINOWICZ, B. J. & LUCIANO, V. J.: Analysis of organo-metallic fungicides and related compounds by AAS. *J. Ass. off. agric. Chem.* **49**, 1–8. 1966.
- [25] HINGLE, D. N., KIRKBRIGHT, G. F. & WEST, T. S.: Some observation on the determination of Hg by AAS in air-acetylene flame. *Analyst* **92**, 759–763. 1967.
- [26] HOOVER, W. L. & DUREN, S. C.: Determination of Mo in fertilizers by AAS. *J. Ass. off. agric. Chem.* **50**, 1269–1273. 1967.
- [27] HOOVER, W. L. & REAGOR, I. C.: Interferences encountered in determining K in fertilisers by AAS. *J. Ass. off. agric. Chem.* **51**, 211–216. 1968.
- [28] KAHN, H. L.: Instrumentation for atomic absorption. *J. Chem. Educ.* **43**, 1–15. 1966.

- [29] LACY, J.: Automatic procedures for the determination of Ca, K, Mg and P in soil extracts. *Analyst* **90**, 65–75, 1965.
- [30] LEWIS, L. L.: Atomic absorption spectrophotometry—application and problems. *Analyt. Chem.* **40**, 28–47, 1968.
- [31] L'VOV, B. V.: The potentialities of the graphite crucible method in atomic absorption spectroscopy. *Spectrochim. Acta* **24B**, 53, 1969.
- [32] MCBRIDE, C. H.: Determination of minor nutrients in fertilizers by AAS. *Atomic Abs. Newsletter* **3**, 144–159, 1964.
- [33] MCBRIDE, C. H.: Determination of secondary and minor nutrients in fertilizers. IV. *J. Ass. off. agric. Chem.* **51**, 847–851, 1968.
- [34] MIDGETT, M. R. & FISHMAN, M. J.: Determination of total Cr in fresh water by AAS. *Atomic Abs. Newsletter* **6**, 128–131, 1967.
- [35] MORGAN, M. E.: Determination of Cu in milk by AAS. *Atomic Abs. Newsletter* **4**, 22, 1964.
- [36] NADIRSHAW, M. & CORNFELD, A. H.: Direct determination of Mn in soil extracts by AAS. *Analyst* **93**, 475, 1968.
- [37] POLUEKTOV, N. SZ. & ZELJUKOVA, JU. V.: Atomno abszorpcionnaja spektrofotometrija. (áttekintés) *Zavod. Lab.* **30**, 33–38, 1964.
- [38] PROTZ, R., DEKALB, E. & RIEKEN, F. F.: Mg-Bestimmung in HCl-Lösungen von HF-HClO₄, Aufschlüssen von Bodentonen mit Atomabsorption. *Z. Pflernähr. Düng.* **123**, 81, 1968.
- [39] PUNGOR, E. & KONKOLY-THREGE, J.: Atomic absorption experiments with Na. *Acta Chim. Hung.* **28**, 133, 1961.
- [40] RAMAKRISHNA, T. V., WEST, P. W. & ROBINSON, J. W.: The determination of Al and Be by AAS. *Anal. Chim. Acta* **39**, 81–87, 1967.
- [41] RAMAKRISHNA, T. V., WEST, P. W. & ROBINSON, J. W.: The determination of Ca and Mg in acetylene flames. *Anal. Chim. Acta* **40**, 347–350, 1968.
- [42] ROACH, A. G., SANDERSON, P. & WILLIAMS, D. R.: Determination of trace amounts of Co, Zn and Mg in animal feeds by AAS. *Analyst* **93**, 42–49, 1968.
- [43] ROBINSON, L. R., DIXON, R. A. & BRELAND, E. D.: Measurement of Mn in natural water by AAS. *Water Sewage Wks.* **115**, 80–82, 1968.
- [44] SACHDEV, S. L., ROBINSON, J. W. & WEST, P. W.: Determination of Mn, Fe, Co and Ni in air and water by AAS. *Anal. Chim. Acta* **33**, 499–506, 1967.
- [45] SALT, P. D.: Soil and plant analysis by flame emission spectrophotometry. *Spectrovision* **13**, 9–12, 1967.
- [46] SLAVIN, W.: The application of AAS to geochemical prospecting and mining. *Atomic Abs. Newsletter* **4**, 243–255, 1965.
- [47] STUPAR, J., FURHAN, J. & GLAZER, J.: Bestimmung der Spurenelemente in Pflanzen und Bodenextrakten durch AA. *Landw. Forsch.* **20**, 12–27, 1967.
- [48] SVEHLA, G.: Atomabsorpciós spektrofotometria. *Kohász. Lapok* **95**, 448, 1962.
- [49] SVEHLA, G.: Atomabsorpciós spektrofotometria. *Mérnöki Továbbképző Intézet* No 4289, Budapest, 1964.
- [50] THOMPSON, A. J.: Analysis with the SP90 atomic absorption spectrophotometer: silicate rocks. *Spectrovision* **20**, 7–8, 1968.
- [51] TRENT, D. J. & SLAVIN, W.: Determination of various metals in silicate samples by AAS. *Atomic Abs. Newsletter* **3**, 118, 1964.
- [52] URE, A. M. & MITCHELL, R. L.: The determination of Co in soil extracts by AAS. *Spectrochim. Acta* **23B**, 79–96, 1967.
- [53] VAN LOON, J. C. & PARISSIS, C. M.: Scheme of silicate analysis based on the lithium metaborate fusion followed by AAS. *Analyst* **94**, 1057, 1969.
- [54] VELLON, C. & MARGOSHES, M.: A pneumatic soln. nebulization system producing dry aerosol for spectroscopy. *Spectrochim. Acta* **23B**, 553–555, 1968.
- [55] WILLIAMS, T. R. and Coll.: Determination of Mg in soil extracts by AAS and chemical methods. *J. Sci. Food Agric.* **17**, 344–348, 1966.
- [56] YUAN, T. L.: Evaluation of AA methods for determination of Al, Fe and Si in clay and soil extracts. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* **33**, 868–873, 1969.

Érkezett: 1970, augusztus 3.

VARJU MIHÁLY